

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-246177

(P2002-246177A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/10  
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10  
33/22

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-25508(P2002-25508)

(22) 出願日 平成14年2月1日 (2002.2.1)

(31) 優先権主張番号 0 1 0 0 0 0 7 . 3

(32) 優先日 平成13年2月7日 (2001.2.7)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 593194476

アグファ-ゲヴェルト, ナームローゼ・フ  
エンノートシャツプ  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス  
トラート27

(72) 発明者 ヒエロニムス・アンドリーセン

ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス  
トラート27・アグファ-ゲヴェルト・ナ  
ームローゼ・フエンノートシャツプ内

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

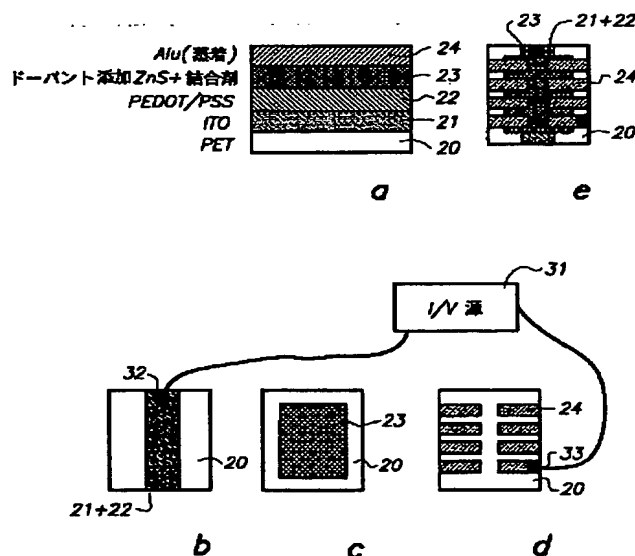
Fターム(参考) 3K007 AB18 BA07 CA06 DA01 DB02  
DC01 DC02 FA01

(54) 【発明の名称】 薄膜無機発光ダイオード

(57) 【要約】

【課題】 薄膜無機発光ダイオードの製造方法を開示する。

【解決手段】 本デバイスは、発光中心がドーパントとして添加されている硫化亜鉛の分散液と水相溶性p型半導体ポリマー、好適にはポリチオフェン/高分子量ポリアニオン錯体を一層の状態または二層の状態で含有する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜無機発光ダイオードデバイスの製造方法であって、下記の段階：

(1) 亜鉛イオンと硫化物イオンとドーパントイオンを含んで成る適切な水溶液から沈澱を起こさせることで発光中心がドーパントとして添加されたZnSのナノ粒子分散液を生じさせ、(2) 前記ドーパント添加ZnSの分散液を洗浄することで沈澱しなかったイオンを除去し、(3) 前記洗浄したドーパント添加ZnS (n型半

導体) 分散液を水相溶性p型半導体ポリマーと混合し、(4) 前記混合物を場合により結合剤と混合した後、これを1番目の導電性電極に被覆し、(5) 前記段階

(4) の結果として被覆された層の上部に2番目の導電性電極を取り付けるが、但し前記1番目の電極および2番目の電極の中の少なくとも一方が透明であることを条件とし、或は(3') 1番目の導電性層の上部を、

(3' a) 水相溶性p型半導体ポリマーを含有する層、および(3' b) 前記洗浄したドーパント添加ZnS分散液を場合により結合剤と混ざり合った状態で含有する層、をいずれかの順で含んで成る二重層パックで被覆し、(4') 前記段階(3') の結果として被覆された層パックの上部に2番目の導電性電極を取り付けるが、但し前記1番目の電極および2番目の電極の中の少なくとも一方が透明であることを条件とする、段階を順に含んで成る方法。

【請求項2】 前記ドーパントイオンがマンガンイオンである請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ドーパントイオンが銅(I) または銅(II) イオンである請求項1から2いずれか記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特別な種類の薄膜無機発光ダイオード (Thin Film Inorganic Light Emitting Diode) に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在存在するか或はまだ開発段階にある薄膜電場発光デバイス (electroluminescent devices) (ELD) は数種類存在する。それらは全部1層 (またはそれ以上) の電場発光活性層が2つの電極の間に挟まれていることを特徴とする。場合によりまた誘電層を存在させることも可能である。その基質はプラスチックまたはガラスであり得る。

【0003】 薄膜ELDは有機を基にしたELDと無機を基にしたELDに分類分け可能である。有機を基にした薄膜ELD<sup>(1)</sup> は更に副次的に有機分子もしくはオリゴマー状発光ダイオード (OLED) とポリマー発光ダイオード (PLED) に分類分けされる。他方、無機ELDは更に副次的に高電圧交流 (HV-AC) ELDと

2

低電圧直流 (LV-DC) ELDに分類分け可能である。HV-AC ELDの中では薄膜電場発光デバイス (TFELデバイスまたはTFELD) とパワーELD (PELデバイスまたはPELD) に区別可能である。LV-DC ELDの中ではパワーELD (DC-PELデバイスまたはDC-PELD) と薄膜DC-ELD [本明細書では以降無機発光ダイオード (ILEDと呼ぶ)] に区別可能である。

【0004】 有機ELD (PELDおよびOLED) の基本的構造は下記の層配置を含んで成る：透明な基質 (ガラスまたは軟質プラスチック)、透明な導電体、例えばインジウム錫酸化物 (ITO)、正孔輸送 (hole transporting) 層、発光層および2番目の電極、例えばCa、Mg/AgまたはAl/Li電極。OLEDの場合の正孔輸送層および発光層の厚みは10-50nmであり、これらの取り付けは真空蒸着で行われ、PELDの場合の正孔輸送層の厚みは40nmで発光層の厚みは100nmであり、これらの取り付けはスピンコーティング (spin coating) で行われる。両方の電極の間に5-10Vの直電圧 (direct voltage) をかける。

【0005】 OLEDの場合には、正孔輸送層および電場発光層を低分子量の有機化合物 (オリゴマーを包含) で構成させる。例えばN, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (TPD) を正孔輸送体として用いることができそしてアルミニウム (AlI) と8-ヒドロキシキノリンの錯体 (Alq3)、ポリ芳香族 (アントラセン誘導体、ペリレン誘導体およびスチルベン誘導体) およびポリヘテロ芳香族 (オキサゾロン、オキサジアゾール、チアゾールなど) を電場発光化合物として用いることができる。そのような低分子量のOLEDの主な利点には、蛍光量子収率 (fluorescent quantum yield) が高いこと、精製度および結晶成長能力が高いこと、そして材料設計の選択幅が広いことが含まれる。それらを用いて安定なEL系を生じさせようとすると、最初は非晶質のサンプルを結晶化させる必要があり、他の材料を用いてエキシプレックス (exciplexes) を生じさせる必要がありかつ化学反応性がしばしば高いことで重大な問題が生じる。更に、層を付着させる時に真空蒸着技術を用いる必要があり、これはしばしば厄介でありかつ高価である。しかしながら、この原理を基にした単色ディスプレイをPioneerが最近市場に出した<sup>(3)</sup>。

【0006】 他方、PELDで使用可能な電場発光化合物は、非共役ポリビニルカルバゾール誘導体 (PVK) のようなポリマー、またはポリ (p-フェニレンビニレン) (PPV)、ポリ (3-アルキロチオフェン)、ポリ (p-フェニレンエチニレン) などのような共役ポリマーである。このような高分子量の材料を用いると流し込み成形 (casting) で薄膜を生じさせるのが容

(3)

3

易でありかつこのような材料は結晶化に対して高い耐性を示す。それらを用いて有機ELDを生じさせようとすると、構造が複雑でありかつ酸素および水分に対する感受性が高いことに加えて精製手順が困難であり（それによって再現性に問題があり）かつ概して蛍光量子収率が低いことが重大な欠点である。

【0007】この上で述べたように、無機HV-ACを基にしたELDは現在のところ下記の2種類が存在する(2)：PELDおよびTFELD。PELデバイスは主に背面照明および情報量が少ないディスプレイで用いられ、これは柔軟な基質を用いて製造可能である。TFELデバイスは情報量が多いマトリックスディスプレイ(matrix displays)で用いられ、これの製造は高い加工温度を必要とすることからガラス基質を用いることでのみ可能である。それらの基本的構造は本質的に同じである。PELDは、透明な基質、透明な導電体(ITO)、ドーパント添加(doped)ZnSの発光層(50 $\mu$ m)、絶縁体/反射体層(50 $\mu$ m)および上方の電極、例えばAgペーストなどで構成されている。両方の電極の間に400Hzで110Vの交流電圧をかける。TFELデバイスは、透明な基質、透明な導電体、発光蛍光体層(0.6 $\mu$ m)〔これは水分から保護する2つの絶縁体層(0.6 $\mu$ m)の間に位置する〕および上方の電極、例えば蒸着金属などで構成されている。両方の電極の間に400Hzで200Vの交流電圧をかける。

【0008】両方のデバイスともドーパント添加ZnSが活性発光層として用いられている。高電場を用いて噴射させた電子を衝突させるか或は再結合エネルギーを電場発光中心に向けて伝達させることを通して、ドーピング中心(doping centers)〔例えばMn<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>〕を励起させることができる。そのように励起した中心は発光過程で緩んで基底状態になる。電場発光過程の機構はいくつか提案されている(4)。PELDの場合の絶縁層〔スクリーン印刷されたBaTiO<sub>3</sub>粉末+結合剤(binder)〕は下記の3機能を満足させる：(1)これは破滅的な破壊を防止し、(2)誘導率が高く、それによって電場の焦点が主にZnS層に当たり、そして(3)拡散光反射体として働き、それによって光の出力が高くなる。TFELデバイスの場合にもまた真空蒸着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が破滅的な破壊を防止しており、そしてこれは電子噴射のトンネリングバリアー(tunneling barrier)として機能する。2つの電極を用いてそのような構造物を完成させるが、前記電極の一方は透明でなければならない。

【0009】PELデバイスの場合のZnS層は、銅イオンおよび恐らくは他の元素(塩素およびマンガンの如き)がドーパントとして添加されている(doped with)ZnS粉末を含んで成り、これは誘導率が高い有機結合剤(ポリフッ化ビニリデンまたはある種のシ

4

アノ樹脂の如き)の中に混合されている。前記粉末の調製は、ドーパントがZnS結晶マトリックスの中に拡散しそして冷却後にCu<sub>x</sub>Sが豊富な針晶がZnS格子の内側および外側に一体化するように高温(>700℃)焼結方法で行われる。HV-AC PELDの場合には、表面に存在する前記Cu<sub>x</sub>S針晶をシアン化物イオンによるエッチングで化学的に除去する。それによって、粒子の電氣的絶縁を確保する。その後、蛍光体の寿命を長くする目的で、前記粒子に水分保護層[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはNC(窒化炭素)の如き]を取り付ける。このような粉末の粒子サイズは2-20 $\mu$ mの範囲で多様である。この粉末の分散をスクリーン印刷方法で利用することでそれらを厚みが50-100 $\mu$ mの電場発光層の状態で塗布してもよい。

【0010】電場を蛍光体粒子にかけると前記粒子内部のZnS格子および/またはCu<sub>x</sub>S針晶内の積層欠陥の所に電荷(例えば電子)が発生する。このような電荷はかけた場(AC)の方向に従って動き得る。このようにして再結合過程を起こさせることができ、それによって生じる再結合エネルギーが電場発光中心(例えばCu<sup>+</sup>またはMn<sup>2+</sup>)に伝達され得る。また、電子の運動エネルギーが十分に高い(約4-5eV)時にも発光中心の直接衝撃励起が起こることもあり得る。そのような過程によって電場発光がもたらされ得る。

【0011】電場発光は通常は場強度が1-2MV/cmの桁の時に起こる。層厚が100 $\mu$ mの場合、110Vをかけると結果として場強度の平均値は50kV/cmになる。ZnS粒子内部のCu<sub>x</sub>S針晶によって電場強度が局所的に50から100倍高くなり、その結果として場強度値が1MV/cmに到達し、それによって電場発光が起こり得る。そのように層が厚いと光-電圧応答が遅くなり、そのことから、PELデバイスはディスプレイ用途で用いるには適さない。

【0012】そのようなPELDの一般的な欠点は、価格〔要求される製品の量が多い(1平方メートル当たり約150gの蛍光体)〕、BaTiO<sub>3</sub>層が高価なこと、推進電圧(driving voltages)が高い(約110V)こと、そして固有の不安定さを有することにある。後者の原因は、電場をかけると結晶に含まれる積層欠陥の数およびCu<sub>x</sub>S針晶の数がゆっくりと少なくなる(再結晶化が起こる)ことによる。積層欠陥またはCu<sub>x</sub>S針晶の数が少なければ少ないほど生じる電荷(電子)の数が少なくなり、従って期待される光出力が低下し得る。

【0013】TFELデバイスの場合にはドーパント添加ZnS層の蒸着が好適には原子層平行成長技術(Planar International)で行われており、これもまた高温焼結段階を必要とし、それによって、その基質はガラス基質に限定される。そのようにして生じさせたドーパント添加ZnS層は結晶性である。

(4)

5

この層を2つの薄い絶縁 $Al_2O_3$ 層の間に位置させる。高い電圧、典型的には150-200Vの電圧をかけると、そのような $Al_2O_3$ 層を通して電子のトンネリングが起こる。そのようにZnS層が高い結晶性を有することから、電子は、前記ドーパント添加ZnS層にかけた電場の影響下で自由に移動することができ、それによって運動エネルギーが蓄積する。蓄積値が約4-5eVになると、ドーパントの衝撃励起が起こる結果として電場発光が生じる。そのように薄い(1-1.5 $\mu m$ )の電場発光層が示す光-電圧曲線の挙動は閾値であり、そのことから、このようなTFELデバイスはディスプレイ用途で用いるに適する。

【0014】このような装置の一般的な欠点は生産工程が遅くかつ高価でありそして周囲の湿度に対する完全な保護が必要な点にある。

【0015】Chadha<sup>(5)</sup>が記述したように、Vecht他が低電圧のDC PELデバイスを開発した。彼らはAC-PELDの場合と同じ蛍光体粒子を用いてはいるが、表面に存在する導電性 $Cu_xS$ 針晶を取り除いていない。一般的構造は、透明な基質、透明な導電体(ITO)、ドーパント添加ZnS蛍光体層(20 $\mu m$ )および上方の電極(蒸着Alu)で構成されている。

【0016】ITO導電層への前記蛍光体層の取り付けはドクターブレード技術またはスクリーン印刷で行われている。その後、Alu電極を蒸着させる。数ボルトの直流電圧をかけると(ITOポジティブ)、p導電性 $Cu_xS$ がAlu電極に向かって動き始め、それによって、ほぼ1分以内に絶縁領域(厚みが約1 $\mu m$ )がITO層に隣接して生じる。その結果として電流降下が起こり、それに伴って発光が始まる。この過程を発生過程と呼ぶ。このようにして生じた高抵抗の薄い蛍光体層内に高い電場が生じ、それによって低電圧(典型的には10から30Vの範囲)でも電場発光を起こさせることが可能になる。

【0017】このような装置の主な欠点は前記発生過程に再現性がないことと水分に対する完全な封じ込めが必要な点にある。また、蛍光体粒子の生成で高い焼結温度が要求される。このような原理を基にした市販デバイスは現在のところ市場に出ていない。

【0018】最近、いくつかの研究グループが半導性無機ナノ粒子(nanoparticles)を用いた光発光(photoluminescence)(7-13)および電場発光(14-18)を報告した。

【0019】Colvin他<sup>(14)</sup>は、ヘキサンジチオールによる安定化を受けさせたCdSeナノ粒子の電場発光を報告した。彼らは、ITOの上にCdSeとPPVの2層をスピンコートしそしてそれにMg電極を蒸着させてそれを覆うことで構成させた2種類のデバイスが示すELを立証した。彼らは電圧に応じてCdSeからの

6

発光(低電圧)またはPPVからの発光(高電圧)を観察した。

【0020】また、Dabbousi他<sup>(15)</sup>もCdSe量子ドット(dot)/ポリマー複合体の電場発光を報告した。彼らは、トリオクチルホスフィンオキサイドによる安定化を受けさせかつ高分子量の正孔輸送体(PVK)および電子輸送種(PVKのオキサジアゾール誘導体、t-Bu-PBD)と混合しておいたCdSeナノ粒子の層をITOの上に1層スピンコートした。次に、アルミニウム電極を蒸着させた。その装置はリバースバイアス(reverse bias)で電場発光を示し、かける電圧に応じて、CdSe量子ドットまたはPVKの発光スペクトル(emission spectrum)を観察した。

【0021】Gao他<sup>(16)</sup>は、PPVおよびCdSeのナノ粒子の自己組み立てフィルム(self-assembled films)の電場発光に関する報告を行った。彼らはかけた電圧に応じてCdSe粒子および/またはPPVからの電場発光を観察することができた。

【0022】このような例は、半導体特性を有する無機ナノ粒子をOLEDに類似した様式で発光ダイオード(ILED)として用いることができることを示している。しかしながら、Cd化合物の使用もSe化合物の使用も環境問題が予測され得ることから推奨することができない。

【0023】Huang他<sup>(17)</sup>は、ITO基質にスピンコートしたZnS:Cuナノ結晶の単層にアルミニウム電極を蒸着させた物が光発光および電場発光を起こすことを報告した。ZnSおよび $Cu_xS$ の方がCdSeよりもずっと環境に優しい。また、有機正孔もしくは電子輸送体(これらは有機PELDで知られる如き安定性問題を引き起こし得る)も必要としなかった。そのような装置の欠点は、ZnS:Cu粒子の合成が極めて厄介な結果として収率が低いことにある。ポリスチレンスルホン酸を高分子電解質として用いて、それにZnとCuのイオンを付着させる。その後、前記高分子電解質をジメチルホルムアミドに溶解させて $H_2S$ と反応させる。このようにしてZnS:Cu $_x$ S粒子を生じさせている。

【0024】Que他<sup>(18)</sup>は、銅がドーパントとして添加されているZnSのナノ結晶/ポリマー複合体による光発光および電場発光を報告した。前記ナノ粒子の合成は逆マイクロエマルジョン方法を用いて実施された。ZnS:Cu粉末の洗浄および乾燥を行った後、それを結合剤としてのPMMAと一緒にMEKに入れて再び分散させてITOにスピンコートしそしてそれにアルミニウム電極を蒸着させている。5Vの時に緑色の電場発光を両方のバイアス方向(bias directions)に観察することができた。このようなデバイスの加工の欠点は、得ることができるZnS:Cu分散液の濃度が低い(約 $10^{-3}M$ )ことにある。更に、2相系(石鹸/

(5)

水)を充分に限定する必要もある。また、スピンコート用の分散液が溶媒を基にしていることも欠点である。

## 引用文献

- (1) Kalinowski J. ; J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) R179-R250.
- (2) De Visschere, 「Status of electroluminescent display technologies」、Conference papers of ChemiChromics '97、1997.
- (3) <http://www.pioneerelectronics.com>.
- (4) A. G. Fischer、J. Electrochemical Soc.、(1963)、110巻、Nr. 7、733-746。
- (5) S. Chadha、Powder Electroluminescence、Solid State Lumin. (1993) 159-227。
- (6) Eshuis A. ; van Elderen G. R. A. ; Koning C. A. J. ; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (1999)、151、505-512。
- (7) Gallapher, D. ; Heady, W. E. ; Racz, J. M. ; Bhargava, R. N. ; J. Mater. Res. (1995)、10 (4)、879-6。
- (8) Murase, N. ; Jagannathan, R. ; Kanematsu, Y. ; Watanabe, M. ; Kurita, A. ; Hirata, K. ; Yazawa, T. ; Kushida, T. ; J. Phys. Chem. B (1999)、103 (5)、754-760。
- (9) Vacassy, Robert ; Scholz, Stefan M. ; Dutta, Joydeep ; Plummer, Christopher John George ; Houriet, Raymond ; Hofmann, Heinrich ; J. Am. Ceram. Soc. (1998)、81 (10)、2699-2705。
- (10) Yu, I. ; Isobe T. ; Senna M. ; J. Phys. Chem. Solids (1996)、57 (4)、373-379。
- (11) Xu, S. J. ; Chua, S. J. ; Liu, B. ; Gan, L. M. ; Chew, C. H. ; Xu, G. Q. Appl. Phys. Lett. (1998)、73 (4)、478-480。
- (12) Gan, L. M. ; Liu, B. ; Chew,

8

- C. H. ; Xu, S. J. ; Chua, S. J. ; Loy, G. L. ; Xu, G. Q. ; Langmuir (1997)、13 (24)、6427-6431。
- (13) Leeb, J. ; Gebhardt, V. ; Mueller, G. ; Haarer, D. ; Su, D. ; Giersig, M. ; McMahon, G. ; Spanhel, L. Institut fuer Silicatchemie、Universitaet Wuerzburg、Wuerzburg、ドイツ。J. Phys. Chem. B (1999)、103 (37)、7839-7845。
- (14) Colvin V. L.、Schlamp M. C. & Alivisatos A. P.、Nature (1994)、370巻、354-357。
- (15) Dabbousi B. O.、Bawendi M. G.、Onitska O. および Rubner M. F.、Appl. Phys. Lett. (1995) 66 (11) 1316-1318。
- (16) Gao M.、Richter B.、Kirstein S. および Mohwald H.、J. Phys. Chem. B (1998)、102、4096-4103。
- (17) Huang J.、Yang Y.、Xue S.、Yang B.、Liu S.、Shen J. Appl. Phys. Lett. (1997) 70 (18)、2335-2337。
- (18) Que, Wenxiu ; Zhou, Y. ; Lam, Y. L. ; Chan, Y. C. ; Kam, C. H. ; Liu, B. ; Gan, L. M. ; Chew, C. H. ; Xu, G. Q. ; Chua, S. J. ; Xu, S. J. ; Mendis, F. V. C. ; Appl. Phys. Lett. (1998)、73 (19)、2727-2729。
- (19) Rossetti R.、Hull R.、Gibson J. M.、Brus L. E. ; J. Phys. Chem. (1985)、82、552-559。
- 【0025】本発明は薄膜電場発光デバイスの教示を拡張するものである。
- 【0026】  
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、直流の影響下で光を発し得る薄膜無機発光ダイオードデバイスを簡潔かつ経済的に製造する方法を提供することにある。
- 【0027】  
【課題を解決するための手段】薄膜無機発光ダイオードデバイスを製造する方法を提供することで上述した目的を実現化し、前記方法は、下記の段階：  
(1) 亜鉛イオンと硫化物イオンとドーパントイオンを含んで成る適切な水溶液から沈澱を起こさせることで発

(6)

9

光中心がドーパントとして添加された (doped with a luminescent centre) ZnS のナノ粒子分散液を生じさせ、(2) 前記ドーパント添加 (doped) ZnS の分散液を洗浄することで沈澱しなかったイオンを除去し、(3) 前記洗浄したドーパント添加 ZnS (n 型半導体) 分散液を水相溶性 p 型半導体ポリマー (semiconductive polymer) と混合し、(4) 前記混合物を場合により結合剤と混合した後、これを 1 番目の導電性電極に被覆し、(5) 前記段階 (4) の結果として被覆された層の上部に 2 番目の導電性電極を取り付けるが、但し前記 1 番目の電極および 2 番目の電極の中の少なくとも一方が透明であることを条件とし、或は (3') 1 番目の導電性層の上部を、(3' a) 水相溶性 p 型半導体ポリマーを含有する層、および (3' b) 前記洗浄したドーパント添加 ZnS 分散液を場合により結合剤と混ざり合った状態で含有する層、をいずれかの順で含んで成る二重層パック (double layer pack) で被覆し、(4') 前記段階 (3') の結果として被覆された層パックの上部に 2 番目の導電性電極を取り付けるが、但し前記 1 番目の電極および 2 番目の電極の中の少なくとも一方が透明であることを条件とする、段階を順に含んで成る。

【0028】好適な態様における水相溶性 p 型半導体ポリマーはポリチオフェン／高分子量ポリアニオン錯体、最も好適にはポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン)／ポリスチレンスルホネート錯体である。

【0029】好適な ZnS 用ドーパント (dopants) はマンガンおよび銅イオンである。

【0030】

【発明の実施の態様】ここに好適な態様を指針晶として用いて本発明を詳細に説明する。本発明に従って用いる主要な二成分はドーパント添加硫化亜鉛と水相溶性 p 型半導体ポリマー、好適にはポリチオフェン／高分子量ポリアニオン錯体である。我々は最初にドーパント添加 ZnS の製造を説明する。

【0031】特に好適な態様では、硫化亜鉛に発光中心であるマンガンドーパントとして添加する。個々のイオンを含有させた適切な水溶液を混合して沈澱反応を起こさせることを通して、そのような ZnS:Mn ナノ粒子分散液を生じさせる。この沈澱反応を、好適には、1 番目の溶液と 2 番目の溶液を制御した流量条件下で 3 番目の溶液に同時に加えるダブルジェット原理 (double jet principle) に従って実施する。例えば、1 番目の溶液には亜鉛イオン、例えば酢酸亜鉛などとマンガンイオン、例えば酢酸マンガンイオンなどを含有させる。2 番目の溶液には硫化物イオン、例えば硫化ナトリウムイオンなどを含有させる。この 2 つの溶液を 3 番目の水溶液と一緒に加える。好適な態様では、前記溶液の 1 つ、好適には 3 番目の溶液にトリアゾ

10

ールまたはジアゾール化合物を含有させる。好適なトリアゾール化合物は 5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール (1, 5-a)-ピリミジン-7-オールである。そのような化合物を存在させると Mn<sup>2+</sup>ドーパントの組み込み率が向上しそしてその結果として発光強度が高くなると考えている。

【0032】前記の結果として得たナノ粒子分散液、即ち本実施例で呼ぶ如きプレディスペーション (predispersion) に洗浄と濃縮を受けさせる必要がある。これを好適にはジアフィльтраーション (diafiltration) および／または限外濾過処理で行う。このジアフィльтраーションおよび／または限外濾過を好適にはナノ粒子の凝集を防止し得る化合物の存在下で実施する。このような化合物の性質は特別な化学種に限定されず、いろいろな化学種から選択可能である。好適な化合物はポリリン酸またはポリリン酸塩、例えばポリリン酸ナトリウムなど、ヘキサメタリン酸塩、例えばヘキサメタリン酸ナトリウムなど、およびチオグリセロールである。

【0033】次の段階で、前記濃縮を受けさせた分散液に界面活性剤を添加してもよい。いろいろな公知界面活性剤のいずれも使用可能であるが、好適な製品は市販サポニンである。

【0034】別の好適な態様では、ZnS に銅 (I) もしくは銅 (II) イオンをドーパントとして添加する。この態様では、沈澱を錯化剤、例えば EDTA またはクエン酸塩などの存在下で起こさせるのが好適である。

【0035】硫化亜鉛にドーパントとしてマンガンまたは銅以外の他の発光中心、例えば Cu、Ag、Tb、Eu、Au などを添加することも可能である。その後起こさせる沈澱および洗浄段階はこの上に ZnS:Mn 分散液に関して記述したそれらと同様である。

【0036】本発明に従って用いる 2 番目の必須材料は水相溶性 p 型半導体ポリマーである。この種類の材料をここに好適な態様を指針晶として用いて詳細に考察し、好適な態様における材料はポリチオフェン／高分子量ポリアニオン錯体である。

【0037】導電性ポリチオフェンの製造は「Science and Applications of Conducting Polymers」の本の 92 頁に挙げられている製造文献に記述されている。

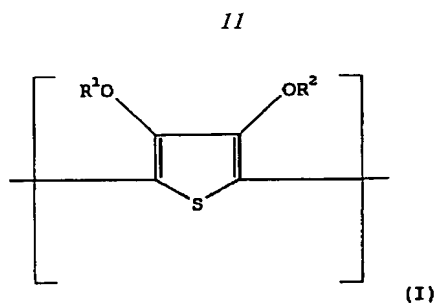
【0038】前記ポリチオフェンは、好適には、少なくとも 1 つのアルコキシ基または -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> 基 (ここで、n は 1 から 4 である) で置換されているチオフェン核、最も好適には、アルキレン基 (置換形態のアルキレン基を包含) を伴う 2 つの酸素原子で閉鎖されている環であるチオフェン核を有する。

【0039】本発明に従って用いるに好適なポリチオフェンは、下記の一般式 (I) :

【0040】

(7)

【化1】

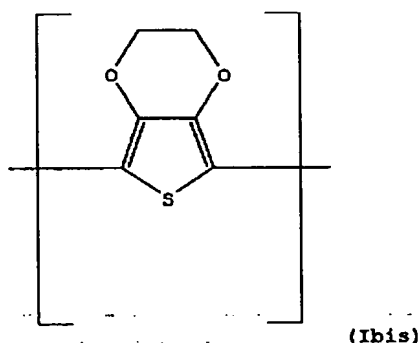


【0041】 [式中、 $R^1$ および $R^2$ は、各々独立して、水素または $C_{1-4}$ アルキル基を表すか、或は一緒になって、場合により置換されていてもよい $C_{1-4}$ アルキレン基またはシクロアルキレン基、好適にはエチレン基、場合によりアルキルで置換されていてもよいメチレン基、場合により $C_{1-12}$ アルキルもしくはフェニルで置換されていてもよい1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基または1, 2-シクロヘキシレン基を表す] に相当する構造単位で構成されている。

【0042】 最も好適な化合物は、下記の式I bis :

【0043】

【化2】

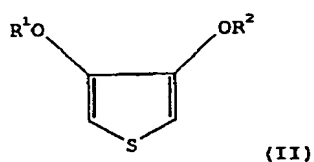


【0044】 で表されるポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) である。

【0045】 前記ポリチオフェンの製造および前記ポリチオフェンを含む水性ポリチオフェン-高分子量ポリアニオン分散液の製造がこの上で引用したヨーロッパ特許出願公開第0 440 957号に記述されている。この合成を、前記高分子量ポリアニオン化合物の存在下で酸化剤 (典型的にはピロールの酸化的重合で用いられる) を用いそして/または前記ポリ酸の存在下で酸素または空気を用いて下記の一般式 (II) :

【0046】

【化3】



【0047】 [式中、 $R^1$ および $R^2$ は、一般式 (I) で定義した通りである] に従う3, 4-ジアルコキシチオフェンまたは3, 4-アルキレンジオキシチオフェンの

酸化的重合を好適には場合により有機溶媒が特定量で入っている水性媒体中で0から100℃の温度で起こさせることで進行させる。

【0048】 前記ポリチオフェンは前記酸化的重合によって正の電荷を取得するが、前記電荷の位置および数を正確に検出するのは不可能であり、従って、それらをポリチオフェンポリマーに含まれる繰り返し単位の一般式には示さない。

【0049】 前記ポリチオフェンを分散状態に保持するために必要な適切な高分子量ポリアニオン化合物を遊離酸もしくは中和形態の酸性ポリマーで供給する。このような酸性ポリマーは好適には高分子量のカルボン酸またはスルホン酸である。そのような高分子量の酸の例は、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸およびスチレンスルホン酸から成る群から選択される繰り返し単位またはそれらの混合物を含有するポリマーである。

【0050】 そのようにポリチオフェンポリマーを分散状態にすることに関連して用いるアニオン性の酸性ポリマーは、好適には、前記ポリマー化合物が前記分散を十分に安定にすることを確保することに関連してアニオン基の含有量が2重量%を越えるポリマーである。適切な酸性ポリマーまたは相当する塩が例えばドイツ特許出願公開第25 41 230号、ドイツ特許出願公開第25 41 274号、ドイツ特許出願公開第28 35 856号、ヨーロッパ特許出願公開第14921号、ヨーロッパ特許出願公開第69 671号、ヨーロッパ特許出願公開第130 115号、米国特許第4, 147, 550号、米国特許第4, 388, 403号および米国特許第5, 006, 451号に記述されている。

【0051】 そのような高分子量ポリアニオン化合物を直鎖、分枝鎖または架橋したポリマーで構成させることも可能である。酸性基を数多く有して架橋した高分子量ポリアニオン化合物は水中で膨潤することから、ミクロゲル (microgels) の名称で呼ばれる。そのようなミクロゲルは例えば米国特許第4, 301, 240号、米国特許第4, 677, 050号および米国特許第4, 147, 550号に開示されている。

【0052】 ポリ酸である高分子量ポリアニオン化合物の分子量を好適には1, 000から2, 000, 000の範囲、より好適には2, 000から500, 000の範囲にする。上述した基準内のポリ酸は商業的に入手可能であり、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸などであるか、或は公知の方法 (例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, E20巻, Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987) 141頁以降を参照) で製造可能である。

【0053】 前記ポリチオフェンに関連して用いる遊離

(8)

13

の高分子量ポリ酸の代わりに前記ポリ酸のアルカリ塩と中和していないポリ酸の混合物を場合によりモノ酸の存在下で用いることも可能である。そのようなポリアニオン性ポリマーが有する遊離酸基を無機塩基、例えば水酸化ナトリウムなどと反応させることで中性のポリマー分散液を得ることができ、それをその後の被覆で用いる。

【0054】前記ポリチオフェンポリマーと高分子量ポリアニオン化合物1種または2種以上の重量比は幅広く多様であり、例えば約50/50から15/85であってもよい。

【0055】前記ポリチオフェン誘導体、例えばPEDOTなどと組み合わせて用いるに最も好適な高分子量ポリアニオンはポリスチレンスルホネート(PSS)である。

【0056】水相溶性p型半導体ポリマーとして用いるポリチオフェンの代替は、あまり好適ではないが、例えばポリピロール類、ポリアニリン類、スルホン化ポリp-フェニレン類、スルホン化ポリフルオレン類、ポリフェニレンビニレン類(これはカルボキシル化またはスルホン化を受けていてもよい)、ポリチエニレンビニレン類(これはスルホン化またはカルボキシル化を受けていてもよい)などである。場合により、また、そのようなポリマーを高分子量ポリアニオン、例えばポリスチレンスルホネートなどとの錯体として用いることも可能である。

【0057】本発明に従って用いるドーパント添加ZnS分散液および水相溶性p型半導体ポリマー、好適にはポリチオフェン/高分子量ポリアニオン錯体である必須材料を発光層もしくは層バックとしてILEDの中に組み込んでよい。明らかに、このような方法で生じさせたILEDは本発明の範囲に属すると考えている。前記2種類の材料の組み込みを2つの本質的に異なる方法で行うことができる。それらを一緒に混合した後、ただ1つの層として被覆してもよい。代替態様では、前記2種類の材料を全く混合しないで、それらを二重層組み立て状態で互いの上に位置する個々別々の2層の状態で被覆する。この場合、好適には、水相溶性ポリマー、例えばポリチオフェン/高分子量ポリアニオン錯体を含有する層を1番目の導電性電極の上部に付着させそして後者の上部にドーパント添加ZnS層を付着させる。

【0058】前記混合物が入っているコーティング溶液または個々別々の材料が入っているコーティング溶液に1種以上の結合剤を添加してもよいが、その存在は必須ではない。

【0059】好適な結合剤はポリビニルアルコール(PVA)およびポリビニルピロリドン(PVP)の如き水溶性ポリマーである。そのような結合剤を添加すると前記分散液の安定性が向上する。

【0060】前記発光層もしくは層バックを以下に示す如き無機発光ダイオードの中に組み込む(実施例セクシ

14

ョンで説明する図1の図を参照)。前記混合物のコーティング組成物または個々別々のコーティング組成物を1番目の模様付き導電性電極に被覆する。好適な態様におけるそのような1番目の導電性電極はITO(インジウム錫酸化物)電極である。また、蒸着させたAg、Auなどで出来ている透明な薄い電極を用いることも可能である。この透明な電極を好適にはプラスチック基質、例えばポリエステル基質、例えばポリエチレンテレフタレート基質などの上部に付着させるが、またガラス基質を用いることも可能である。上方の電極(2番目の電極)が透明な場合にはまた透明でない電極(例えばAl、Ca、Ag、Mg、Auなど)を1番目の電極としてガラスもしくはプラスチック上で用いることも可能である。好適な代替態様における1番目の導電性電極は導電性ポリチオフェン/ポリアニオン錯体を含んで成る箔である。この錯体は好適にはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホネート錯体である。そのような導電性錯体を含んで成る箔はORGACON(Agfa-Gevaert N.V.の登録商標)として商業的に入手可能である。

【0061】前記被覆すべき組成物1種または2種以上を適切な如何なるコーティング技術で塗布してもよい。小型のプロトタイプ(prototype)を製造しようとする時にはスピンのコーティングがたいてい好適であるが、面積がより大きい場合には、写真エマルジョンコーティングで用いられる如きドクターブレードコーティングまたは連続コーティング技術(エアナイフコーティングまたはカーテンコーティングの如き)を用いることも可能である。このようにして得る分散層(dispersion layer)1層または2層以上の厚みは、結合剤の性質および濃度およびコーティング条件から独立している。この厚みを好適には50から1000nmの範囲にする。最後に、2番目の導電性電極を前記被覆した層の上部に取り付ける。そのような導電性電極の少なくとも1つは透明でなければならない。好適な態様における2番目の導電性電極は真空蒸着で取り付けられたアルミニウム電極(陰極)である。また、Ca、Mg、LiF/Al、Agを用いることも可能である。使用する下方の電極が透明でない(Al、Agなど)の場合には、スピンのコートしたドーパント添加ZnS層の上部に透明な電極を取り付けるべきである。これは、それの上にPEDOT/PSS分散液をスピンのコートするか或はITO層をスパッタリングする(sputtering)か或は透明な薄い導電性金属層(Al、Ag、Auなどの如き)を蒸着させることで実施可能である。

【0062】そのようなデバイスをいろいろな直流バイアス電圧で作動させると、特定のターンオン(turn-on)電圧、通常は4Vから出発して585nmの所にオレンジ-黄色の発光を観察することができる。ある場合には、電場発光と一緒にダイオード挙動も両方のバ



(9)

15

イアス方向に観察され、これを本実施例に更に示す。

【0063】

【実施例】実施例1

溶液1

Zn (酢酸)  $2 \cdot 2H_2O$

Mn (酢酸)  $2 \cdot 2H_2O$

水

溶液2

$Na_2S \cdot 9H_2O$

NaOH (50%)

水

溶液3

5-メチル-1, 2, 4-トリアゾロー (1, 5-a) 60 g

-ピリミジン-7-オール

水

80℃の溶液3を1500rpmで攪拌しながらこれに溶液1および2 (両方とも室温に保持) を500ml/分の流量で同時に添加した。その結果としてZnS:Mn粒子を含んで成るプレディスパーションが生じた。

【0064】1000mlの前記プレディスパーションに水中2%のポリリン酸Na溶液を1000ml加えた後、この分散液にFresenius F60カートリッジを用いたジアフィльтраシオンを受けさせた。この分散液を1000mlに濃縮した後、これを、このレベルで、水中2%のポリリン酸Na溶液を6000ml用いて洗浄した。

【0065】洗浄後の前記分散液をジアフィльтраシオンセットアップで濃度が1リットル当たり約35gのZnSになるまで濃縮した。その後、水/エタノール (80/20) 溶液中12.5%のSaponaire Quilleya溶液 (Schmittmann) を分散液20ml当たり1ml加えた。これが最終的なZnS:Mn分散液である。

【0066】この分散液をDisc Centrifuge Photosedimentometer Brookhaven BI-DCPで粒子サイズ分布に関して分析した。約122nmの重量平均粒子サイズ直径を得た。DCPで粒子サイズを測定することができたが、電子分光法 (SEM、TEM) で粒子を明瞭に可視化するのは不可能であった。この測定した粒子サイズは恐らくはナノサイズの粒子が凝集したことによるものであろう (EM画像で示されるように) (6)。

#### 1. 1 二層発光ダイオード

図1に従うLEDデバイスを下記の層を伴わせて構築した。層配置を図1aに示す。

【0067】PET (20) 基質 (175  $\mu m$ ) の上に表面導電率が約800  $\Omega m / Sq$  のITO (21) の模様を生じさせた。テープを用いて、前記ITOの上に

1.2%のPEDOT/PSSH錯体分散液をスピッコ※

溶液4

16

\* ZnS:Mn分散液の調製

下記の溶液を生じさせた:

\*

150.4 g

4.85 g

600mlになるまで

123.4 g

3.1 ml

600mlになるまで

800mlになるまで

※トした (22)。16.4mlの前記ZnS:Mn分散液に5%のポリビニルピロリドン (LUVISKOL K-90; BASF) を3.6ml加えた。その後、この分散液を前記PET/ITO/PEDOT-PSSH基質 (23) の上にスピッコした。図1b、1c、1dのそれぞれにいろいろな層の模様を示す。

【0068】前記スピッコしたZnS:Mn/結合剤層の上にマスクを取り付けて厚みが300nmのアルミニウム電極 (陰極) (24) を $10^{-6}$ トル下で真空蒸着させた。発光面積は25  $mm^2$ であった。図1eに完成した模様付きILEDの上面図を示す。

【0069】このデバイスをいろいろな直流バイアス電圧で作動させた。7Vのフォワードバイアス (forward bias) の時にオレンジ色の弱い電場発光を観察することができた。

#### 1. 2 一層発光ダイオード

PET基質 (175  $\mu m$ ) の上に表面導電率が約800  $\Omega m / Sq$  のITOの模様を生じさせた。10.5mlの前記ZnS:Mn分散液に1.2%のPEDOT/PSSH錯体分散液を9.5ml加えた。この混合した分散液を前記PET/ITO基質の上にスピッコした。その後、前記スピッコしたZnS:Mn/PEDOT-PSSH層の上にマスクを取り付けて厚みが300nmのアルミニウム電極 (陰極) を $10^{-6}$ トル下で真空蒸着させた。発光面積は25  $mm^2$ であった。

【0070】フォワードバイアスが4Vになった時点からオレンジ色の電場発光を観察することができそしてリバースバイアスが-9Vになった時点から電場発光を観察することができた。I/V曲線 (二重ダイオード挙動) を図2に示す。

実施例2

ZnS:Cu分散液の調製

下記の溶液を生じさせた:

(10)

17		
Zn (酢酸) $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	131.7 g	
Cu (酢酸) $2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	55 mg	
水	600 ml になるまで	
溶液5		
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	112.2 g	
NaOH (50%)	3.6 ml	
水	600 ml になるまで	
溶液6		
NaCl	58.44 g	
水中1%のEDTA溶液	1000 ml になるまで	

80℃の溶液6を1500rpmで攪拌しながらこれに溶液4および5（両方とも室温に保持）を500ml／分の流量で同時に添加した。その結果としてZnS：Cu粒子を含んで成るブレディスパーションが生じた。

【0071】1000mlの前記ブレディスパーションに水中2%のポリリン酸Na溶液を1000ml加えた後、この分散液にFresenius F60カートリッジを用いたジアフィльтраーションを受けさせた。この分散液を1000mlに濃縮した後、これを、このレベルで、水中2%のポリリン酸Na溶液を6000ml用いて洗浄した。

【0072】洗浄後の前記分散液をジアフィльтраーションセットアップで濃度が1リットル当たり約35gのZnSになるまで濃縮した。その後、水／エタノール（80／20）溶液中12.5%のSaponine Quillaya溶液（Schmittmann）を分散液20ml当たり1ml加えた。これが最終的なZnS：Cu分散液である。

【0073】この分散液をDisc Centrifuge Photosedimentometer Brookhaven B1-DCPで粒子サイズ分布に関して分析した。約75nmの重量平均粒子サイズ直径を得た。

## 2. 1 二層発光ダイオード

図1に従うLEDデバイスを下記の層を伴わせて構築した：PET／ITO／PEDOT-PSS／ZnS：Cu／Alu。

【0074】PET基質（175μm）の上に表面導電率が約800hm／SqのITOの模様を生じさせた。テープを用いて、前記ITOの上に1.2%のPEDOT／PSSH錯体分散液をスピコートした。16.4mlの前記ZnS：Cu分散液に5%のポリビニルピロリドン（LUVISKOL K-90；BASF）を3.6ml加えた。その後、この分散液を前記PET／ITO／PEDOT-PSS基質の上にスピコートし

18

た。

【0075】前記スピコートしたZnS：Cu／結合剤層の上にマスクを取り付けて厚みが300nmのアルミニウム電極（陰極）を $10^{-6}$ トル下で真空蒸着させた。発光面積は25mm<sup>2</sup>であった。

【0076】このデバイスをいろいろな直流バイアス電圧で作動させた。7Vのフォワードバイアスの時に緑色の弱い電場発光を観察することができた。

## 2. 2 一層発光ダイオード

PET基質（175μm）の上に表面導電率が約800hm／SqのITOの模様を生じさせた。10.5mlの前記ZnS：Cu分散液に1.2%のPEDOT／PSSH錯体分散液を9.5ml加えた。この混合した分散液を前記PET／ITO基質の上にスピコートした。その後、前記スピコートしたZnS：Cu／PEDOT-PSSH層の上にマスクを取り付けて厚みが300nmのアルミニウム電極（陰極）を $10^{-6}$ トル下で真空蒸着させた。発光面積は25mm<sup>2</sup>であった。

【0077】フォワードバイアスが5Vになった時点からオレンジ色の電場発光を観察することができた。

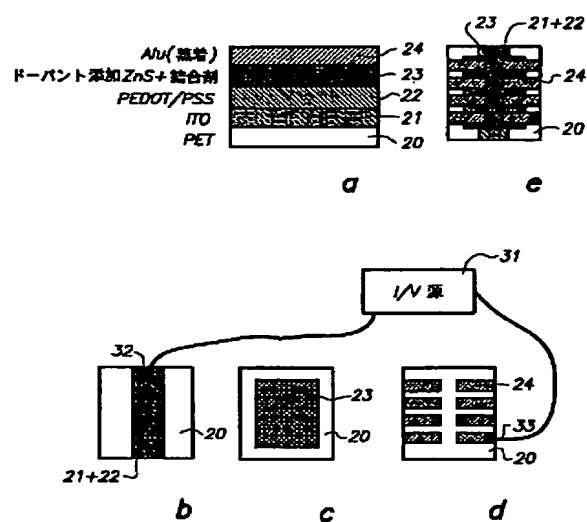
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1に、実施例1.1に従うILEDデバイスの構成を示す（更に二層発光ダイオードも参照）。図1aに、模様を付ける前の層配置を示す。これはPET基質20、1番目の導電性ITO層21、PEDOT／PSSH錯体（更に説明）を含有する層22、ドーパント添加ZnSを基にした発光層23および蒸着アルミニウムの2番目の電極層24を含んで成る。図1b、1cおよび1dの各々に個々の層の模様を示す。図1eに完成した模様付きILEDの上面図を示す。31は直流電圧源（I／V源）を示し、これは接触点32および33でITO電極およびアルミニウム電極に連結している。

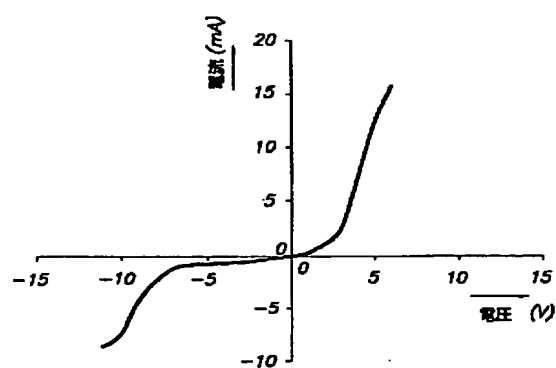
【図2】図2に、実施例1.2に従って構成させたILED（一層発光ダイオード）の直流電圧曲線（I／V曲線）を示す。

(11)

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**